



水库锰污染机制 与调控技术研究

郑西来 王泉波 著



中国海洋大学出版社
CHINA OCEAN UNIVERSITY PRESS

水库锰污染机制 与调控技术研究

郑西来 王泉波 著



中国海洋大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

水库锰污染机制与调控技术研究 / 郑西来, 王泉波
著. —青岛: 中国海洋大学出版社, 2015. 8

ISBN 978-7-5670-0971-4

I. ①水… II. ①郑… ②王… III. ①水库—锰—污
染防治—研究 IV. ①X524

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 199655 号

出版发行 中国海洋大学出版社
社 址 青岛市香港东路 23 号
出 版 人 杨立敏
网 址 <http://www.ouc-press.com>
电子信箱 dengzhike@sohu.com
订购电话 0532-82032573(传真)
策划编辑 韩玉堂
责任编辑 邓志科
印 制 日照日报印务中心
版 次 2015 年 9 月第 1 版
印 次 2015 年 9 月第 1 次印刷
成品尺寸 185 mm × 260 mm
印 张 11.625
字 数 270 千
定 价 40.00 元

邮政编码 266071

电 话 0532-85902495

本书在研究区域气象、水文和污染源调查的基础上,系统测定了王圈水库底质及其上游主要沉积物的组成和物理-化学性质,对水库的水温、水动力和水化学的时-空分布进行了现场监测和评价;采用水库沉积物中污染物的释放实验,探讨水库底泥中铁、锰等污染物释放的机理,分析了溶解氧、pH值、水温、Eh等因素对底泥中铁、锰释放的影响;基于CE-QUAL-W2模型,对王圈水库的水温结构进行数值模拟,定量分析了王圈水库水温分层结构的动态变化,并预测了不同出水口位置及出水流量对水库水温结构的影响;采用化学预氧化搅拌试验和砂滤试验,重点研究不同氧化剂和滤料的除铁锰效能以及氧化剂投加量、滤速、初始铁锰浓度、滤料厚度等因素对化学预氧化-砂滤组合除锰工艺效果的影响,掌握了工艺的运行效果和技术参数,最后提出了具体的对策措施。

本书共11章及附录。郑西来教授负责课题的执行以及本书的整体构思和结构设计,并撰写部分章节;王泉波博士撰写了部分章节。具体分工如下:

第一章“绪论”由郑西来撰写;

第二章“研究区概况”由王泉波、郑西来撰写;

第三章“王圈水库环境污染的立体监测”由王泉波撰写;

第四章“水库环境质量评价”由王泉波撰写;

第五章“王圈水库底泥污染物释放规律研究”由王泉波撰写;

第六章“王圈水库水温数值模拟”由王泉波撰写;

第七章“铁锰氧化处理的试验研究”由王泉波撰写;

第八章“不同滤料除铁锰效果研究”由王泉波撰写;

第九章“预氧化-砂滤组合工艺除铁锰试验”由王泉波撰写;

第十章“王圈水库锰污染控制技术研究”由王泉波撰写;

第十一章“结论”由郑西来、王泉波撰写;

附录由王泉波编写。

此外,陈蕾博士和研究生魏杨、张超莹、胡荣庭等也参加了野外调查、采样和部分试验工作,一并表示感谢!

本书适用于环境科学、环境工程、水文水资源、水利工程、地质工程等专业的广大科技人员、管理干部、大学生和研究生阅读和参考。

由于作者水平有限,书中不足之处在所难免,恳请专家和读者不吝指教。

第一章 绪 论	1
第一节 国内外研究进展	1
第二节 主要研究内容	9
第三节 技术路线	10
第二章 研究区概况	11
第一节 自然地理	11
第二节 工程概况	13
第三节 社会经济现状	14
第三章 王圈水库环境污染的立体监测	16
第一节 采样点布置与监测	16
第二节 水库的水质变化特征	20
第三节 底质的物理-化学特征	32
第四节 小结	35
第四章 水库环境质量评价	37
第一节 水质评价	37
第二节 底质评价	50
第三节 小结	56
第五章 王圈水库底泥污染物释放规律研究	57
第一节 供试材料与测试方法	57
第二节 实验方法	58
第三节 底泥中铁和锰的释放特性	59
第四节 底泥中磷的释放特性	62

第五节	底泥中有机物的释放特性	64
第六节	小结	66
第六章	王圈水库水温数值模拟	67
第一节	模型的选择	67
第二节	数值模拟原理	67
第三节	模型的解法	70
第四节	典型水文年水温变化的预测	75
第五节	调水对水库水温分层的影响	79
第六节	小结	81
第七章	铁锰氧化处理的试验研究	82
第一节	试验材料与方法	82
第二节	高锰酸钾对铁锰的氧化效果分析	85
第三节	二氧化氯氧化铁锰的效果分析	90
第四节	小结	94
第八章	不同滤料除铁锰效果研究	96
第一节	试验材料和方法	96
第二节	不同滤料接触氧化除锰的效果分析	99
第三节	预氧化-砂滤的除铁锰效果分析	100
第四节	小结	102
第九章	预氧化-砂滤组合工艺除铁锰试验	103
第一节	试验材料和方法	103
第二节	不同工艺条件对除锰效果的影响	104
第三节	滤层厚度对除锰效果的影响	107
第四节	预氧化-砂滤工艺运行稳定性分析	108
第五节	小结	108
第十章	王圈水库锰污染控制技术研究	110
第一节	预氧化-锰砂砂滤组合除锰技术	110
第二节	分层取水技术	117
第十一章	结 论	120
附录一	水环境监测规范	122
附录二	地表水环境质量标准 GB 3838—2002	162
参考文献		172

第一章

绪 论

第一节 国内外研究进展

一、水环境评价

(一) 水质评价

目前,用于水环境质量评价的方法有很多,总体可以归纳为两类:确定性水质评价和基于复杂理论的水质评价^[1]。

1. 确定性水质评价法

确定性水质评价法又可称为指数评价法,是根据一定的标准按照相应的计算方法得到水体单因子或综合指数,从而对水体水质进行评价。

1) 单因子评价法

单因子评价法是目前应用广泛的水质评价方法,它将各评价项目的监测值与相应的标准进行比较,确定各项目的水质类别,然后以所有项目中最差类别作为整个水体的水质类别。其特点是简单明了,能够直接反映各项目的超标情况,缺点是不能反映整个水体的综合情况。

2) 综合指数评价法

在得到各项污染指数的基础上,通过各种数学手段将各项的分指数综合,得到水体的污染指数,即为综合指数评价法。由于处理分指数的数学手段不同,综合指数评价法也存在着不同的形式,先后出现的比较有代表性的方法有布朗水质指数法(美国)^[2],内梅罗法(美国)^[3],Ross水质指数法(英国)^[4],水质质量系数法^[5]等。还有比较简单的叠加型指数法、均值型指数法、加权均值法等。综合指数评价法的最大特点是弥补了单因子评价法的不足,能够在一定程度上反映水体的综合污染情况,因此被人们大量采用。其缺点是由于缺少统一的分级体系,评价结果有一定的主观性。

2. 基于复杂理论的水质评价方法

近年来,水质评价方法随着新的理论方法的出现和计算机技术的推广而不断发展^[6]。

应用较为广泛的有以下几种。

1) 模糊评价法

一方面,水环境本身存在大量不确定性因素,其污染程度和水质分级都存在模糊性;另一方面,随着计算机技术的发展,模糊数学评价法越来越受到学者们的重视,并被广泛用于水质综合评价^[7]。它通过监测数据建立各因子指标对相应标准的隶属度集,形成隶属度矩阵,再用因子的权重集乘以隶属度矩阵,获得一个综合评判集,从而得到水体水质的综合评价结果^[8]。应用较多的方法有模糊聚类法^[9]、模糊综合指标法^[10]、模糊贴近度法^[11]、模糊距离法^[12]等。

2) 灰色评价法

由于水环境系统中的数据信息是不完全的或者不确定的,因此可将其视为一个灰色系统,通过计算水环境系统中各项目实测值与各级水质标准的关联度,再根据关联度大小确定实体水质级别的方法即为灰色评价法^[13]。灰色系统理论进行水质综合评价的方法有很多,许多学者对该方法进行改进或是与其他方法联用,均取得较好结果^[14,15]。其他的灰色评价法还有灰色模式识别法、等斜率灰色聚类法、区域灰色决策法、加权灰色局势决策法、梯形灰色聚类法、灰色贴近度分析法、灰色局势决策评价法等^[16]。

3) 物元分析法

20世纪80年代初,我国学者蔡文教授创立了物元模型,用于解决不相容的复杂问题,适合于多因子评价。冯玉国^[17]最早将物元分析法用于水质综合评价,结果表明该方法计算简便,评价合理。王玲杰等^[18]采用模糊数学法,灰关联法和物元分析法对淮河淮南段水质进行评价,结果显示物元分析法评价结果优于另外两种方法。肖玖金等^[19]则利用物元可拓法对长江中下游45个主要湖泊水质进行了综合评价。

4) 人工神经网络法

20世纪80年代以来,人工神经网络发展迅速,它通过模拟人脑神经网络处理记忆信息的方式来对信息进行处理,从而解决一些模糊性的和不确定性的问题,因此越来越多地用于水质评价工作当中。训练后的人工神经网络具有运算速度快、评价客观的优点。刘国东等^[20]用BP网络和Hopfield网络模型对成都东风水库水质进行了评价。宋国浩^[21]以弹性BP算法建立了湖泊富营养化评价神经网络,用于评价重庆长寿湖富营养化程度。姜云超等^[22]探讨了BP与SOM人工神经网络模型和模糊综合评价法用于水质评价时的科学合理性和适用范围。

5) 投影寻踪综合评价法

投影寻踪算法是20世纪70年代Friedman提出的多元数据分析法^[23]。其基本步骤是:利用计算机技术,通过某种组合,把高维数据投影到低维子空间上;通过极小化某个投影指标,寻找能反映出高维数据的结果或特征的投影;指标权重的获取;在低维空间上分析数据结构,进行样本分类;评价待测样本。由于它在一定程度上可以解决水质评价中的非线性问题,因此逐渐成为了水质综合评价中常用的方法之一。张欣莉等^[24]采用投影寻踪算法对成都东风水库水质进行了评价,金菊良等^[25]应用投影寻踪模型对湖泊水质富营养化综合评价。邵磊^[26]、龙美林等^[27]分别对投影寻踪算法进行了改进,用于水质的评价。

(二) 底质评价

水体沉积物是指沉积在河流、湖泊、海洋等水体内的松散矿物质颗粒或有机质,包括砾石、砂、黏土、灰泥、生物残骸等,一般分为四个部分^[28]。沉积物通过许多物理的、化学的及生物的过程而沉积在水体底部区域,水体沉积物是水环境金属污染的指示者,是水环境的重要组成部分。

1. 水体沉积物环境质量评价

对沉积物环境质量的正确综合评价是进一步控制和处理沉积物污染的基础。迄今为止,国内外都还没有沉积物环境质量评价的标准,研究沉积物环境综合评价的学者大多采取自行制定标准的方法。

S. Degetto 等^[29]学者对湖泊的沉积物污染进行了评价和动力学研究。Ann-Sofie Wernersson 等^[30]对海洋沉积物污染状况进行了评价分析,引起了人们对海洋污染的关注,为受污染海洋的治理奠定了基础。国内研究较多的是采用有机指数法对水体沉积物肥力状况进行评价,隋桂荣^[31,32]最早提出该方法并用于太湖底质评价,而后张雷等^[33]利用该方法对西太湖入湖口区沉积物污染状况进行评价,随后还有其他学者利用该方法对巢湖^[34]、洋河水库^[35]、长湖^[36]、世博园区水体^[37]以及洪泽湖^[38]沉积物污染状况进行评价。此外,还有学者采用了其他方法对沉积物环境质量进行评价,如张成云等^[39]测定了张家岩水库底质中的镉、砷、六六六、化学耗氧量和硝酸盐氮等的含量,用综合污染指数评价法进行判定评价,结果表明仅砷为轻污染,其余项目均为清洁;吴明等^[40]以加拿大安大略省环境和能源部制定的环境质量评价标准为依据,对西溪国家湿地公园水体底泥的总氮和总磷进行评价。余国安等^[41]根据 NOAA 泥沙质量标准和背景值质量标准,采用模糊综合评价对长江中游底泥质量进行评价,结果显示,干流底泥质量总体较好,而湖泊底泥质量不容乐观。

2. 水体沉积物重金属污染评价

水体沉积物重金属污染研究较多,其评价方法也较多,大致可分为三种^[42]:基于重金属总量的评价方法,如地累积指数法、潜在生态风险指数法^[43]、沉积物富集系数法等;基于重金属形态的评价方法,如次生相与原生相分布比值法、次生相富集系数法^[44];基于 AVS/SEM 比值的潜在生物毒性评价^[45-47]。此外,单项和内梅罗指数评价方法^[48]、模糊数学方法^[49]、综合指数法^[50]等也有所应用。由于不同方法的依据不同,因此学者们在评价时常采用多种方法。下面简单介绍基于重金属总量评价的两种常用方法。

1) 地累积指数法

此法是由德国海得堡大学沉积物研究所的科学家 Miilter 在 1979 年提出的。由于其具有简单易行等特点,被国内外学者广泛应用。Rubio 等^[51]利用该方法对西班牙北部的 Ria de Vigo 地区表层沉积物进行了污染评价。齐晓君等^[52]、罗燕等^[53]先后利用地累积指数法对大伙房水库底质及各入库断面的底质重金属进行评价。刘金铃等^[54]和尚林源等^[55]采用地累积指数法分别对珠江水系东江和密云水库底泥中的重金属污染状况进行评价,结果表明两处底泥中重金属污染程度不尽相同。

2) 潜在生态风险指数法

重金属的潜在生态危害评价法是通过建立潜在生态危害指数评价标准,确定毒性响

应系数,计算出重金属的潜在生态危害指数。目前,该方法在水域生态风险分析和评价方面已经有了较为广泛的应用,在我国的应用也较为广泛,不少文献^[56-58]介绍了利用该法进行水域生态风险性分析和评价,并对水域的生态风险性进行定量分析,作出了有益的尝试。

二、沉积物-水环境铁锰释放机理

(一) 沉积物-水界面的氧化还原条件研究

氧化还原反应是早期成岩作用中的重要地球化学过程,伴随着有机质的分解和氧化还原状态的变化,还原物质转入溶液并产生随浓度梯度的扩散作用。沉积物-水界面氧化还原条件的研究,尤其是氧化还原边界层迁移规律的认识,对于了解沉积物有机质降解规律以及铁、锰等氧化还原敏感性元素的迁移转化都具有重要的指示意义^[59]。

在沉积物-水系统中存在着多个界面,有沉积物-水界面、氧化-还原界面和生物界面。沉积物-水界面是以物相为基础的相对固定的地质界面,其界面过程是物理、化学和生物作用的综合反应;而氧化-还原界面是沉积物-水系统中空间位置不稳定、以氧化还原指标作判断依据的化学界面。它是指地表水环境中由氧化条件向还原条件转变的一个过渡区域,是一个特殊的环境界面^[60]。氧化还原边界层的季节性迁移对天然水质影响很大,在一些季节性缺氧湖泊中,氧化还原边界往往在沉积物和水体之间发生迁移。在缺氧层下方,还原态物质大量产生,并从沉积物释放进入水体,导致水质的变化^[61-63]。氧化还原边界层的研究是目前国际上水环境领域中的前沿课题之一。

国内湖泊底泥重金属的研究主要集中在一些大湖泊及高原性湖泊上,湖泊环境中主要污染成分 Fe、Mn 的迁移转化问题已成为近些年来环境科学研究关注的热点^[64-68]。马英军、罗莎莎在对泸沽湖研究时发现,由于湖泊氧化还原边界层的季节性循环迁移,铁、锰的循环受到氧化还原边界层和沉积物-水界面的双重控制^[69,70]。一些研究发现,界面附近湖水中微量重金属浓度明显低于孔隙水相应浓度,因此,沉积物中的大量溶解性物质主要是以孔隙水作为介质通过表面扩散层向上覆水体扩散迁移,并非直接进入上覆水^[71-73]。

(二) 水环境中铁、锰的地球化学行为研究

随着越来越多的饮用水源出现铁、锰超标现象,更多的学者对水库沉积物 Fe、Mn 释放造成的二次污染以及水库水体中 Fe、Mn 垂直分布规律进行了深入的探讨和研究。国内外学者普遍认为,由于夏季存在温跃层,导致水库中下层水体 DO 大幅度降低而缺氧,呈现还原状态,沉积物中的铁、锰被还原而溶于上覆水,高浓度 Fe、Mn 主要出现在水温分层期水库中下层;而冬春季水温在垂向上大致趋于等温状态,对流运动较强烈,整个水体处于氧化状态^[74,75]。由于 Mn 在沉积物-水界面的地球化学循环较 Fe 剧烈,水体中 Fe 浓度增高时间晚于 Mn,而回落时间早于 Mn^[67]。朱维晃等^[76]对阿哈湖水库中铁、锰的形态分布进行研究,发现跃迁层处总锰含量明显升高,而跃迁层至 19 m 处 Fe^{2+} 含量大为增加,且活性锰随 Fe^{2+} 含量增加而增加。而黑海由于盐度分层也会存在类似的缺氧层,溶解锰和 Fe(II) 的空间变化由缺氧层厚度决定^[77]。

对于不存在季节性缺氧的湖泊水库, Mn 浓度升高可能与水体中的有机物相关,尽管在

湖泊中 Mn 主要以溶解 Mn^{2+} 存在,但它以很大程度(35%~47%)与有机胶体结合,静态或悬浮时由表层沉积物释放进入上覆水的锰有 65%是胶体形态^[78]。Margaret C. Graham^[79] 在 2002 年的研究中也表示,腐殖质对水体中的铁、锰形态非常重要,腐殖质丰富区域也会促进 Mn 的释放。Elin Almroth 等^[80] 模拟研究了再悬浮对溶解氧、铁锰底栖通量的影响,得出再悬浮会增加氧气消耗而导致底层水缺氧,间接影响铁的释放,但再悬浮时间对铁、锰的释放吸附没有显著作用。Abesser^[81] 也设计了柱实验模拟再悬浮和扩散反应过程,表示沉积物中 Mn 到上覆水中通常出现在沉积物再悬浮时,通过孔隙水与上覆水混合,然后随水流转化为水生相(完全可溶相或胶体态),会比扩散作用引起水体更高的 Mn 浓度。而在没有风力扰动情况下,扩散作用是 Mn 释放到上覆水中的主要过程。

(三) 影响铁、锰分布规律的因素研究

已有很多研究表明,许多因素影响沉积物中铁、锰的释放,如 DO、pH 值、温度、微生物活动、有机质含量等。

1. 溶解氧

DO 对沉积物铁、锰释放作用的影响主要通过影响铁、锰氧化物和硫的氧化还原以及微生物新陈代谢来实现。沉积物间隙水中的 DO (溶解氧分子)、Fe 和 Mn 是构成沉积物氧化还原体系的重要元素,加之 DO、Fe 和 Mn 的氧化还原行为典型,在沉积物中成岩反应明显。许昆明^[82] 在对南海越南上升流区沉积物的研究中发现,其间隙水中 DO、 Mn^{2+} 及 Fe^{2+} 相继被检测出,且 Fe^{2+} 出现在 DO 浓度为零的时候。

2. pH 值

酸度增加可使碳酸盐和氢氧化物溶解,而且 H^+ 的竞争吸附作用也可增加重金属离子的吸附量。河流底泥、土壤及氧化物吸附重金属的释放研究都得出随着酸度增加,重金属的释放量增大^[83]。

3. 温度

对于重金属在固体颗粒上的吸附和解吸过程,温度升高一般有利于重金属的物理吸附,对于离子交换吸附,由于表面电荷几乎不随温度变化,所以离子交换吸附产生的重金属释放作用基本不受温度的影响;根据分子热运动理论,温度升高有利于底泥中重金属向水相的迁移以及释放于孔隙水中的重金属向表层水的迁移。底泥中含量较高的碳酸盐结合态的重金属,随温度的升高,释放量增大^[84]。

4. 有机质

沉积物中的有机质主要来源于水体中动植物残体、浮游生物及微生物等的沉积所产生的有机质及外界水源循环过程中携带进来的颗粒态和溶解态的有机质。相关研究表明,有机质矿化过程中大量耗氧,同时释放出营养盐和重金属可以造成严重的水质恶化和水体富营养化。有机质总量及其组分是沉积物物理化学性质中的重要指标,一方面,有机质的矿化会引起氧化还原电位以及 pH 的变化,进而影响铁、锰的释放过程。另一方面,有机质对重金属的吸附也有很大影响。有机质还可以通过促进微生物的生长繁殖来消耗沉积物中的锰,但微生物的生长又促进了有机质的分解,加快矿化进程,分解产生的有机酸可以起到酸溶、络合作用,促进沉积物中氧化态铁、锰重新进入水层。

三、水库温度场数值模拟与分析

水温分层是大型深水库的一个重要特征,水库水温分层可能直接导致库区内的水质分层和生态分层,水库运行将改变下游河道的水温分布规律,为更好地进行水库管理和制定环境保护对策,水温数学模型已成为水温研究最主要的技术方法^[85]。

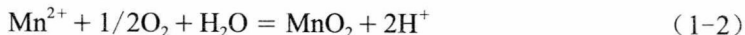
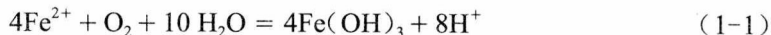
计算机技术的飞速发展求解复杂的偏微分方程组提供可能,从而也间接促进了水库水温数学模型的发展。国内外不少研究机构和学者已经研究开发出多个实用水温模型,同时也涌现出许多用于水温模拟的成熟商业软件如 MIKE^[86,87]、EFDC^[88,89]、CE-QUAL-W2^[85,90,91] 等均可应用于水库水温模拟。其中,美国陆军工程兵团水道实验站研制开发的立面二维模型 CE-QUAL-W2,经过 30 多年的发展和完善(最新的版本为 3.6^[92]),功能和准确性不断增强,被国内外学者广泛运用于水库温度场的数值模拟,均取得了不错的效果。

早在 1998 年, Rakesh K. Gelda 等^[93] 就运用 CE-QUAL-W2 模型建立了 Cannonsville 水库的二维水温模型,当时模型的版本还是 2.0,而后他模拟了 Schoharie 水库的水温分层^[94],14 年的校正结果显示,模型具有很好的适用性。Yoonhee Kim 和 Bomchul Kim^[95] 运用 CE-QUAL-W2 模型模拟了韩国 Soyang 湖的水温分布以及水库中的密度流。Shengwei Ma 等^[91] 运用建立好的二维水温模型分析了不同取水口高程对整个水温结构及不同深度的水温的影响,结果显示取水口高程越低,越有利于水体的热传递,从而使下层滞水层水温升高。Jung Hyun Choi 等^[96] 根据建立好的 CE-QUAL-W2 模型,预测了大坝改建对水库水温结构可能带来的影响。Xing Fang 等^[97] 在建立模型的基础上,运用校正好的模型分析了入库流量的变化以及未来可能发生的气候变化对 Amistad 水库水温分布的影响。Gregory E. Norton 等^[98] 则比较了 SNTMP 和 CE-QUAL-W2 水温模型,后者效果更好。Hye Won Lee 等^[99] 将 CE-QUAL-W2 模型与水文模型 HSPF 相结合,分析了气候变化可能对韩国 Yongdam 水库水温结构的影响,结果显示全球变暖增强了水温的分层。

此外,国内也有学者运用 CE-QUAL-W2 模型。邓熙^[90]、李艳^[85] 采用 CE-QUAL-W2 分别模拟了流溪河水库和紫坪铺水库的水温分布,后者还分析了模型参数的敏感性,结果显示风遮蔽系数及动态光遮蔽系数最为敏感。

四、除铁锰技术

铁(Fe)、锰(Mn)是地壳的主要构成元素,广泛存在于自然界中。因其具有相似的原子半径、离子半径及电负性,从而表现出相似的地球化学性质。二价的铁、锰都溶于水,在还原性的地下水、湖泊深层水甚至少数河流水中往往伴生存在^[100]。铁、锰均是过渡性金属元素,其标准氧化还原电位分别为 $\Psi^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$ 及 $\Psi^{\circ}(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.231 \text{ V}^{[101]}$, 锰的氧化还原电位高于铁, Mn^{2+} 比 Fe^{2+} 难以氧化。水中 Fe^{2+} , Mn^{2+} 与空气中的氧接触后发生如下反应:



Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 并以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的形式析出,再通过沉淀、过滤就能去除,而去除水

中的锰就困难得多。在溶解氧充足的条件下,水的 pH 对铁、锰的氧化速率的影响起决定性作用。地表水 pH 范围一般为 6.0~9.0,研究表明, Fe^{2+} 在这一 pH 范围内自然氧化速度已较快; Mn^{2+} 则需将 pH 提高到 9.5 以上时自然氧化速度才明显加快,对于铁锰共存的饮用水,锰的去除极有可能受到铁快速氧化的干扰,进一步增加了除锰难度。

随着对水中锰离子形态、氧化机理、除锰微生物学过程等方面知识的不断积累,除锰技术也经历了不同的发展阶段,这主要包括化学氧化剂氧化、接触催化氧化^[101]、生物催化氧化^[102]和锰氧化物负载滤料除锰^[103]等发展过程。这些技术方法的研究和应用,在一定程度上完善了含锰水处理技术及工艺,解决了饮用水除锰应用中的技术问题。但至今由于各项技术仍然存在着各种局限和不足,使得饮用水除锰技术的研究仍是水处理的一个研究热点。

(一) 化学氧化法

1. 空气氧化法

空气中的氧气是最廉价的氧化剂,向含锰水中通入空气,一方面利用空气吹脱水中的 CO_2 以提高水的 pH,另一方面利用空气中氧气的作用使二价锰离子 $[\text{Mn}^{2+}]$ 被氧化为 MnO_2 而沉淀析出,此工艺称为空气氧化除锰法。由于常规条件下氧气对锰的氧化速度很低,所以要满足实际应用的需要,必须进行以下两个操作^[101]:一是将处理水的 pH 值提高到 9.5 以上,这通常需要投加石灰、 NaOH 、 NaHCO_3 等碱性物质才能完成;二是设置强化曝气设施,如填料塔等,因此增加了工艺的复杂性和外在污染导入的可能性,现已较少应用。

2. 强氧化剂法

采用强氧化剂可快速将还原态的锰氧化,并且氧化过程不受水中其他杂质的影响,具有高效、及时、快速、彻底的优点。这种方法是当前欧洲和美国普遍使用的除锰方法^[104]。水处理常用的强氧化剂有臭氧、高锰酸钾、氯和二氧化氯,都可以对水中的锰进行氧化,强氧化剂氧化后生成的 MnO_2 通常为分散度很高的微小颗粒,典型的后续处理工艺是混凝沉淀或过滤。

臭氧是一种很强的氧化剂,可以在较低的 pH (6.5 以下)和无催化的条件下,使水中的锰完全氧化^[105]。臭氧氧化除锰的主要特性是反应迅速,无中间副产物。但由于臭氧氧化过程无持续性,并且受水中天然有机质(NOM)、溴化物以及水的浊度的影响,使得臭氧工艺装置操作复杂、耗电量大、运行费用高、能耗高,这些仍是目前臭氧应用的主要障碍之一。另外研究表明,臭氧的投加量过高,会使水中的二价锰被氧化为高锰酸根而使水呈现粉红色,还需要进行还原过滤,从而增加处理难度。

高锰酸钾作为氧化剂时,应特别注意高锰酸钾的投量,投量过低不能将所有的锰氧化,而投量过多则会引起水呈现粉红色。此外,高锰酸钾引起的沉淀在滤床上会产生泥球且很难去除,降低了滤床过滤效果。

氯是常用的水处理氧化剂之一,也是最早用于除铁除锰的氧化剂,其优点是成本低、工艺成熟。对水中铁通常具有较高的去除效果,但对锰,则在中性条件下的氧化速度极慢。近年来,由于原水中有有机质浓度不断增加,预氯化会生产大量有机消毒副产物,如三卤甲烷和卤乙酸等,使氯作为预氧化剂的应用受到限制,水中氨氮也会降低氯的氧化性能。因

此,常采用二氧化氯替代氯作为水处理的氧化剂^[106]。

二氧化氯是常用的水处理氧化剂和消毒剂,其氧化性远高于氯气^[107],仅次于臭氧,其作为氧化剂已在欧洲许多大城市得到普遍使用^[108]。二氧化氯作为水处理氧化剂,具有以下优点:不与水中的有机物氯化形成氯代副产物(DBPs);不与氨氮反应;具有除色、除臭、除味作用;具有除铁除锰作用,尤其是能在中性条件及含有有机质的条件下除锰^[109]。

(二) 接触氧化法

从20世纪60年代开始,李圭白^[101]经过研究提出了接触氧化除铁除锰技术,其工艺过程是将含锰水经曝气后,通入锰砂滤池过滤,随着运行时间的延长,在滤料表面会逐步形成一层具有对地下水中 Mn^{2+} 的氧化有催化作用的活性膜,称为“锰质活性滤膜”,除锰效果在锰质活性滤膜没有形成时通常很差并且不稳定,而当锰质活性滤膜形成后,则可以进入除锰稳定期。除锰过程从启动到达到稳定的时间称为“滤料成熟期”。

接触氧化除铁除锰工艺最先成功应用于除铁,并在除铁过程中发现了具有重要催化作用的“铁质活性滤膜”,经过对铁质滤膜结构、成分、作用的详细研究,建立了完整的接触氧化除铁技术理论。接触氧化除锰则是在接触氧化除铁理论的基础上提出的,按照铁质滤膜的概念提出了对除锰过程具有催化作用的“锰质活性滤膜”,李圭白等的研究认为锰质滤膜的形成与稳定是除锰效果的主要影响因素,经过对这层膜的主要成分的分析,其结构是一种无定形锰氧化物,简写为 $MnO_2 \cdot xH_2O$ 。接触氧化工艺可分为两个过程,一是锰氧化物活性膜的形成,并通过锰氧化物活性膜对水中的锰离子进行吸附;二是对吸附的锰离子进行氧化,生成新的锰氧化物活性膜。

(三) 生物氧化法

自20世纪80年代起,国外开始重视有关生物在锰去除中的作用,并开展相应的研究。我国哈尔滨工业大学的张杰^[110]在除锰研究中发现,接触氧化除锰工艺中运行效果良好的滤层中通常存在着大量的除锰微生物,而且除锰效果与这些微生物的种类与数量相关。这一发现,使除锰技术出现了一个新的研究方向,即微生物活性对锰离子氧化的去除作用。现在对生物除锰滤层的研究结果表明,生物作用的存在使滤层除锰作用更加稳定,当生物滤层形成后,可以实现在常温、中性pH条件下,一个滤层同时去除铁和锰两种离子^[111,112]。因此生物除锰技术完善了接触氧化工艺中活性滤膜的作用机理,也为实际应用中活性滤膜成熟期的控制及处理效果不稳定问题的解决提供了理论基础。

目前生物除锰的理论在实际应用中,也还存在着一些问题未能完全解决,归纳如下:

(1) 在理论方面,铁细菌种类的鉴别上仍存在不少认识问题。

(2) 对某些菌种来说^[113,114],细菌的生化过程作用与环境的物化作用的关系仍未完全清楚,并且对天然水体中分离出来的纯培养铁细菌的研究,与实际环境中混合生长状态下的行为和特性会有所不同。

(3) 生物滤层的接种培养过程仍缺乏完整的理论指导^[115,116],微生物除锰滤池的成熟期的报道由1个月到8个月,并且缺乏接种过程、接种量、接种的种类等设计资料及设计参数。

(4) 在自然界中生物形成的锰氧化物对水中金属离子的吸附和氧化作用已有大量文

献报道^[117, 118],但在生物除锰反应器中,这种吸附和催化作用,对除锰过程的促进作用还鲜有研究。

(四) 负载滤料法

改性滤料在水处理中的应用是近年来发展起来的一种新型技术^[119],通过对惰性滤料表面负载活性金属氧化物,可以使其具有更大的比表面积、更多的活性基团,更强的吸附和催化性能。改性滤料对水中有机及无机杂质,尤其是部分金属离子具有较强的吸附和氧化能力,是一项具有发展潜力的技术。

由前所述,接触氧化除锰工艺及生物除锰工艺过程中,滤料的表面性质都会发生改变,形成具有催化作用的活性滤膜,随着对这种滤膜结构和性质的研究,采用人工化学合成的方式制备相似结构和性能的锰氧化物,并以此对滤料表面进行改性研究已逐渐引起重视。W. R Knocke 等研究者对锰氧化物改性滤料除锰的效果及影响因素进行了较为系统的研究^[120-125],国内同济大学的高乃云教授^[126]采用铁氧化物及锰氧化物对石英砂进行改性,研究了其对金属离子和砷的去除效果,结果表明改性滤料较未改性时具有更加优越的去除效果。盛力^[103]等采用不同的方法制备锰氧化物改性复合滤料,并对其除锰性能进行了研究,结果表明锰氧化物改性复合滤料对锰具有很强的吸附作用,吸附等温线符合 Freundlich 吸附类型。并且改性滤料的吸附性能明显高于天然锰砂和石英砂,吸附容量是锰砂的 2~3 倍,是石英砂的 10~13 倍。

第二节 主要研究内容

本书的研究内容主要包括以下几个方面:

1. 水库底质和上游沉积物组成及性质测定

测定库区底质和上游主要松散沉积物组成和物理-化学性质,包括粒度分布、化学成分、矿物组成(特别是黏粒的含量和矿物组成)、表面电性、表面积和阳离子交换容量、有机质含量、容重、孔隙度,渗透系数、扩散系数以及主要研究组分(铁、锰和营养盐等)在底质与隙间水之间的分配系数等,确定水库底质来源、组成和物理-化学性质。

2. 水环境现场监测与评价

在水库周围的农业、工业污染源调查的基础上,在王圈水库库区设置 6 个流速、水温和水质监测断面,监测库区平面上流速和水质变化情况,并在水库库面上游、中心和下游选择 3 个监测点,监测流速、水温和水质(pH、Eh、溶解氧、铁、锰)垂向变化,垂向间隔为 1 米;根据监测资料,利用单因子评价法和模糊综合评价法对不同时期水库水质进行评价,采用地累积指数法和潜在生态风险指数法对底泥中的重金属铁锰进行评价,并运用有机指数法对水库底泥的有机污染现状进行评价。

3. 水库沉积物内源释放特性研究

通过水库沉积物中污染物的释放实验研究,找出水库底泥中磷、有机质、氮、铁、锰等污染物释放的机理和影响因素,初步探讨溶解氧、pH 值、水温、扰动等影响因素对底泥中铁、锰、磷、有机物释放的影响,并分析了其与氧化还原电位之间的相关性,重点研究铁、锰

的释放机理,为铁、锰超标的治理提供科学依据。

4. 王圈水库温度场的数值模拟与分析

采用 CE-QUAL-W2 模型,对王圈水库水温结构进行了二维数值模拟,并用 2011 年实测水温数据对模型进行了校准。通过模型的建立,分析了王圈水库典型平水年水温分层结构的变化,包括温跃层的形成与位置。同时预测了不同出水口位置及出水流量对水库水温结构的影响,为改善取水对策提供了理论依据。

5. 化学预氧化-砂滤组合工艺研究

1) 利用批量试验,研究高锰酸钾、二氧化氯与铁锰发生氧化反应的规律和特征,分析反应时间、药剂投加量、进水 pH 和铁离子初始浓度对两种预氧化剂去除铁锰效果的影响。

2) 将石英砂和锰砂作为接触氧化法中滤料,分析两种滤料的成熟期和除铁锰效果;然后,以石英砂、锰砂和纤维束为滤料,采用预氧化-砂滤的方式,比较三种滤料去除铁、锰的效果。

3) 根据批量试验和滤料比选试验结果,采用最优氧化剂和滤料,研究不同氧化剂投加量、滤速、初始铁锰浓度、滤料粒径、滤层厚度等因素对化学预氧化-砂滤组合除锰工艺效果的影响,掌握工艺的运行效果和技术参数。

第三节 技术路线

本书的研究技术路线见图 1-1。

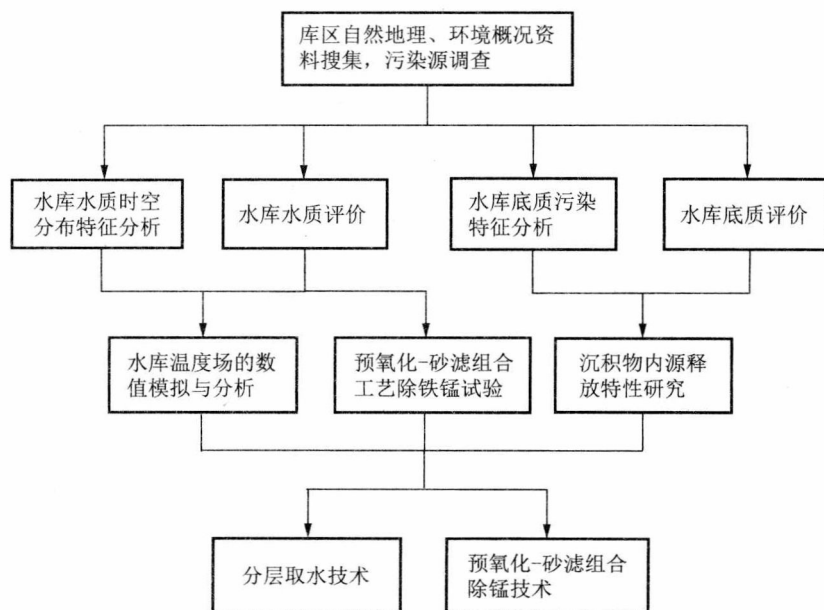


图 1-1 王圈水库锰超标的机制与调控技术研究技术路线